

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-092971

(43)Date of publication of application : 06.04.1999

(51)Int.Cl.

C23F 4/00
G11B 5/127
H01L 21/3065
// H01L 43/12

(21)Application number : 09-256636

(71)Applicant : NATL RES INST FOR METALS
JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP

(22)Date of filing : 22.09.1997

(72)Inventor : NAKATANI ISAO

(54) MASK FOR REACTIVE ION ETCHING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable simple etching with high resolution and accuracy by constituting a mask of one kind of Ti, Mg, Al, Ge, Pt, Pd single metals and alloys or compds. essentially comprising one or more of these elements.

SOLUTION: Ti, Mg, Al, Ge, Pt, Pd or alloys or compds. essentially comprising these elements hardly react with CO-NH₃ gas plasma so they are suitable as a mask material. Especially Ti and an alloy or compd. essentially comprising Ti are excellent. By using a mask comprising these materials, redeposition of contaminant on the objective material for etching is not caused, and sharp and accurate etching is possible. The objective material of etching is preferably a magnetic material permalloy or the like. When a resist film is used for pattern forming, various kinds of org. polymer films are used. The etching plasma gas is preferably a mixture gas of CO and a nitrogen-contg. compd. such as NH₃ and amines.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3131595

[Date of registration] 24.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92971

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F: I

C 2 3 F 4/00

C 2 3 F 4/00

A

G 1 1 B 5/127

G 1 1 B 5/127

K

H 0 1 L 21/3065

H 0 1 L 43/12

// H 0 1 L 43/12

21/302

J

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-256636

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月22日

(71) 出願人 390002901

科学技術庁金属材料技術研究所長

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 中谷 功

茨城県つくば市竹園三丁目36番748号

(74) 代理人 弁理士 西澤 利夫

(54) 【発明の名称】 反応性イオンエッチング用のマスク

(57) 【要約】

【課題】 生産性に優れ、加工精度の高い磁性材料のエッチングを可能とする。

【解決手段】 プラズマによる反応性イオンエッチングのためのマスクであって、チタン、マグネシウム、アルミニウム、ゲルマニウム、白金、パラジウムおよびこれらの各々の、もしくは2種以上を主成分とする合金、あるいは化合物のうちの少くとも1種で構成する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマによる反応性イオンエッチングのためのマスクであって、チタン、マグネシウム、アルミニウム、ゲルマニウム、白金、パラジウムおよびこれらの各々を、もしくは2種以上を主成分とする合金あるいは化合物のうちの少なくとも1種で構成されていることを特徴とする反応性イオンエッチング用のマスク。

【請求項2】 一酸化炭素と含窒素化合物との混合ガスのプラズマによる反応性イオンエッチング用マスクである請求項1のマスク。

【請求項3】 磁性材料をエッチングする際の反応性イオンエッチング用マスクである請求項1または2のマスク。

【請求項4】 一酸化炭素と含窒素化合物との混合ガスのプラズマによる反応性イオンエッチングのためのマスクであって、シリコンまたはシリコンを主成分とする合金で構成されていることを特徴とする反応性イオンエッチング用のマスク。

【請求項5】 一酸化炭素と含窒素化合物との混合ガスのプラズマによる反応性イオンエッチングのためのマスクであって、シリコンの化合物で構成されており、レジスト膜からのパターンの上に配設されてリフトオフによりマスクとされることを特徴とする反応性イオンエッチング用のマスク。

【請求項6】 磁性材料をエッチングする際の反応性イオンエッチング用マスクである請求項4または5のマスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、反応性イオンエッチング用マスクに関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、磁気ディスクへの書き込み読み出しに用いられる磁気ヘッド、磁気集積回路に組み込まれるマイクロトランス、マイクロインダクター、磁気センサー、さらにスピン散乱磁気抵抗効果素子、スピンバルブ素子、強磁性トンネル接合素子、スピン電界効果素子、スピンドायオード、スピントランジスターなどの一群の量子効果磁気デバイス、また薄膜磁石、磁歪アクチュエーターなどの微小機械の構成部品などの製造に有用な、磁性材料のドライエッチング装置等として特徴づけられる、新しい反応性イオンエッチング用マスクに関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】一般に超LSI等の微小半導体素子や磁気素子はリソグラフィ技術とエッチング技術という2つのプロセスを組み合わせて製造されている。リソグラフィ技術は被加工物質（半導体の薄膜や磁性体の薄膜）の表面に塗布したレジスト膜等の感光膜に微細図形を作る技術であり、これには紫外線を用いて感光させるフォトリソグラフィ技術、電子線を用いて感

2

光させる電子線リソグラフィ技術、さらにイオン線を用いて感光させるイオン線リソグラフィ技術がある。

【0003】また、エッチング技術は、リソグラフィで作製したレジストパターンを被加工物質の半導体薄膜や磁性体薄膜に転写し、素子を作製する技術である。エッチング技術には、湿式エッチング法、アルゴンイオンミリング法、及び反応性イオンエッチング法がある。これらのエッチング方法の中で、反応性イオンエッチング法は、リソグラフィで作製したパターンを最も正確に転写することができ、微細加工に最も適しており、かつエッチング速度が速く、最も優れた方法である。現実に半導体の大規模集積回路、半導体メモリーがこの方法により作られている。

【0004】反応性イオンエッチング法は反応性ガスのプラズマ中に被加工物を置き電界を加えることにより、被加工物の表面に対して垂直に入射するイオンにより、化学的並びに物理的に被加工物の表面の原子を順次はぎ取る方法であり、マスクで覆われていない箇所を、マスクの境界に沿って垂直に切り込んでいく異方的な加工が可能である。そのために微細な鋭い形状の転写が可能な方法である。反応性イオンエッチング法では、プラズマ中で発生した反応性ガスのイオン、ラジカルなどの化学的活性種が被加工物の表面に吸着し、被加工物と化学反応をし、低い結合エネルギーをもつ表面反応層がまず形成される。そこで、被加工物の表面はプラズマ中で電界で加速された正イオンの垂直の衝撃にさらされているわけであるから、結合が緩んだ表面反応層はイオンのスパッタリング作用により、あるいは蒸発作用によりはぎ取られていく。このように反応性イオンエッチング法は化学的作用と物理的作用とが同時に起こって進行するプロセスである。そのため特定の物質のみをエッチングするという選択性が得られ、同時に加工対象物質の表面に垂直に切り込んでいくという異方性が得られるわけである。

【0005】しかしながら、一方で、磁性材料に対しては、長い間有効な反応性イオンエッチング法が見つからず、現実には磁性材料に対しては、湿式エッチング法とアルゴンイオンミリング法が用いられ、それにより薄膜磁気ヘッド、磁気センサー、マイクロトランスなどが製造されている。磁性材料におけるこのような状況は、磁性体の微細化並びに高密度集積化の指向を半導体に比べて著しく遅らせ、発展の障害となっていた。

【0006】磁性材料に対する反応性イオンエッチングが困難な理由は、遷移金属元素を主成分としている磁性材料は、今まで半導体材料用に開発されてきたすべてのエッチングガス（例えば CF_4 、 CCl_4 、 CCl_2F_2 、 CClF_3 、 CBrF_3 、 Cl_2 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 、 CHF_3 、 C_2H_2 、 SF_6 、 SiF_4 、 BCl_3 、 PCl_3 、 SiCl_4 、 HCl 、 CHCl_2 、 CHF_2 など）は磁性材料とプラズマ中で反応するが、半

導体材料の反応生成物と比較して、はるかに結合エネルギーが大きい物質を生成するので、スパッター作用を受けにくく、したがってエッチングはなされなかった。

【0007】そこで、半導体技術からの類推ではなく、新しい反応性イオンエッチング反応を探究する努力がなされ、最近本発明の発明者等により一酸化炭素(CO)ガスとアンモニアガス(NH₃)の混合ガスプラズマを用いる方法が発明された。この方法は、COの活性ラジカルにより被加工物である遷移金属元素を主成分とする磁性材料の表面で遷移金属カーボニル化合物(Fe(CO)₅, Ni(CO)₄, Co₂(CO)₈, Mn₂(CO)₁₀, Cr(CO)₆, V(CO)₆, Mo(CO)₆, W(CO)₆)を生成させ、真空中での蒸発作用、あるいはイオンによるスパッター作用により、それらをはぎ取り、エッチングすることを原理としている。遷移金属カーボニル化合物は遷移金属中で唯一の結合エネルギーが小さい化合物である。しかしながら、プラズマ中でCOガスは不均等化反応によりCO₂とCに分解するため、導入したCOガスは反応に寄与することなく、また遊離したC原子は遷移金属元素と反応し、安定な遷移金属カーバイドを生成するので、エッチング反応は起こらないのが普通である。NH₃ガスは遷移金属元素の存在下で、上記の不均等化反応を遅らせる性質を示し、COガスとNH₃ガスをほぼ等量混合したガスのプラズマ中で、目的の反応性イオンエッチングが進行する。

【0008】この原理に基づく方法で、磁性材料のパーマロイ(Fe-Ni合金)、Co-Cr合金、Feなどの反応性イオンエッチングの実現が確認されている。このように、磁性材料に対する優れた反応性イオンエッチング法が見出されて、今後の技術的發展が期待されているところであるが、従来では、CO-NH₃混合ガスプラズマによるエッチングのためには、このエッチング反応を受けにくいマスク物質としてスパッタリング法により形成されるSiO₂膜が用いられていたことにより、その加工精度や生産性には制約があるという問題が残されていた。

【0009】この従来のプロセスを図示すると図2のとおりとなる。出発の形態は図2(a)に示すように、コーニング7059ガラス基板(1)など適当な基板材料の上に、加工対象物質の磁性合金、例えばパーマロイ(Ni-Fe合金)(2)などをスパッタリング法により形成し、その上にマスク材料とする石英(SiO₂)薄膜(3)を、その上に導電材料の例えば非晶質炭素膜(4)をそれぞれスパッタリング法により形成し、さらに電子線感光膜のレジスト(5)を例えばスピンコート法などにより塗布したものである。ここでは非晶質炭素膜(4)は電子線露光する際に対象物質が帯電しないために必要な導電層であり、これはSiO₂(3)が絶縁体であるために必要となる膜である。図2(b)に示す

ように、電子線描画と現像処理によりレジストに所望の図形を形成する。その後酸素イオンエッチングによりレジスト図形をマスクとして、非晶質炭素層をエッチングし、SiO₂膜を図形に沿って露出させる(図2

(c))。次に例えば4フッ化炭素(CF₄)ガスのプラズマを用いて、SiO₂をエッチングし、その図形をSiO₂膜に転写する。CF₄のイオンエッチングはSiO₂のみに有効なため、目的とする加工対象物質のパーマロイには変化を与えない(図2(d))。以上のようにして得られたSiO₂の図形をマスクとして、先に述べたCO-NH₃混合ガスプラズマを用いた反応性イオンエッチング法により、SiO₂に転写された図形をパーマロイに転写する。この過程でレジスト膜、及び非晶質炭素膜も同時にエッチングで取り除かれ、SiO₂がパーマロイの図形の上に残留する形で転写が完了する(図2(e))。今まではこの方法による磁性材料のパーマロイ(Fe-Ni合金)、Co-Cr合金、Feなどの反応性イオンエッチングによる微細加工が行われている。

【0010】しかしながら、以上のプロセスは、複雑で生産性が悪いという問題点を有しているのみでなく、転写が二回行われるため、転写図形の高い精度が得られないという問題点を有していた。この方法は電子線で露光されなかった部分に対応した図形を最終的に残すという方法であり、結果的に電子線で露光した図形を反転した図形、すなわちネガ図形を与えるものである。しかしながら、磁性体の複雑な微細な構造体を作製する過程においては、電子線露光した部分に対応した図形(ポジ図形)を得ることも必要とされているのである。

【0011】この出願の発明は、従来技術のこのような問題を解決するものとしてなされたものであって、簡便でかつ高い分解能と高い精度でエッチングを可能とし、同時にポジ図形を作製することを可能とする新しいマスク材料とこれを用いたプロセス技術を提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、プラズマによる反応性イオンエッチングのためのマスクであって、チタン、マグネシウム、アルミニウム、ゲルマニウム、白金、パラジウムおよびこれらの各々を、もしくは2種以上を主成分とする合金あるいは化合物のうちの少なくとも1種で構成されていることを特徴とする反応性イオンエッチング用のマスク(請求項1)を提供する。

【0013】また、この発明は、上記マスクについて、一酸化炭素と含窒素化合物との混合ガスのプラズマによる反応性イオンエッチング用のマスクであること(請求項2)、磁性材料をエッチングする際の反応性イオンエッチング用マスクであること(請求項3)も提供する。さらにまた、この出願の発明は、一酸化炭素と含窒素化

合物との混合ガスのプラズマによる反応性イオンエッチングのためのマスクであって、シリコンまたはシリコンを主成分とする合金で構成されていることを特徴とする反応性イオンエッチング用のマスク（請求項4）と、同様に一酸化炭素と含窒素化合物との混合ガスのプラズマによる反応性イオンエッチングのためのマスクであって、シリコンの化合物で構成されており、レジスト膜からのパターンの上に配設されてリフトオフによりマスクとされることを特徴とする反応性イオンエッチング用のマスク（請求項5）、並びに、これらを磁性材料をエッチングする際の反応性イオンエッチング用マスクとすること（請求項6）も提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】従来主として半導体技術で用いられているマスク物質は高分子材料であるレジスト自身である。しかしながら各種の高分子レジストは CO-NH_3 ガスプラズマ中において消耗が大きくマスクとしての役割を果たさない。 Cr , W , Mo , Mn , Nb , Ta , Fe , Ru , Os , Co , Rh , Ir , Ni , Cu , Ag , Au , Ga , In , Sn など金属元素及びそれらを主成分とする合金並びに化合物は CO-NH_3 ガスプラズマと反応し、スパッタリング作用によりそれら自身がエッチングされ、消耗するのでマスク材料としては適さない。また Zn , Cd , Pb あるいはそれらを主成分とする合金あるいは化合物は耐真空性が悪くマスク材料として適さない。一方、 Ti , Mg , Al , Si , Ge , Pt , 並びに Pd 及びそれらを主成分とする合金あるいは化合物は CO-NH_3 ガスプラズマと反応しにくく、マスク材料として好適であることが実験の結果明らかになった。それらの中で、化学的安定性、結晶粒の緻密さ、ピンホールのでき難さなどの要件から、最も望ましい物質は Ti 及び Ti を主成分とする合金あるいは化合物であった。

【0015】そこで、この発明では、前記のとおり Ti , Mg , Al , Ge , Pt , Pd およびそれらの各々もしくは2種以上を主成分とする合金、もしくはその化合物の少なくとも1種によってマスクを構成する。つまり、 Ti , Mg , Al , および Ge や Pt , Pd の各々の単体金属、 Ti 合金、 Mg 合金、 Al 合金、 Ge 合金、 Pt 合金、 Pd 合金、 Ti-Mg 合金、 Ti-Al 合金、 Ti-Ge 合金、 Ti-Pt 合金、 Ti-Pd 合金、 Mg-Al 合金、 Mg-Ge 合金、 Mg-Pt 合金、 Mg-Pd 合金、 Al-Ge 合金、 Al-Pt 合金、 Al-Pd 合金、 Ge-Pt 合金、 Ge-Pd 合金、 Ti-Mg-Al 合金、 Ti-Al-Ge 合金、 Ti-Mg-Ge 合金、 Ti-Mg-Pt 合金、 Ti-Al-Pd 合金、 Mg-Al-Ge 合金、 TiO_2 , MgF_2 , Al_2O_3 , TiN , AlN , MgN , GeO_2 , PdO 等のうちの少なくとも1種によりマスクを構成する。この場合の「少なくとも1種」との規定は、マス

クの全体がこれらのうちの1種のみによって構成されてもよいし、その部分複合により、あるいはその積層により、さらにはマスクの露出している表面層が複数種によって構成されてもよいことを意味している。

【0016】そしてまた、この発明では、シリコンまたはシリコンを主成分とする合金、さらには SiO_2 , Si_3N_4 等の化合物もマスクとすることができる。シリコンの合金については、前記の Ti , Mg , Al , Ge 等との組合わせとすることが好ましいものとして例示される。たとえば Ti-Si 合金、 Si-Al 合金、 Si-Ge 合金、 Si-Pt 合金、 Si-Pd 合金、 Ti-Si-Al 合金、 Ti-Mg-Si 合金、 Al-Mg-Si 合金等が例示されることになる。

【0017】 SiO_2 については、マスクとしての使用がこれまでに検討されているが、これまでは、2段転写の方法である。これに対して、この発明ではリフトオフによる新しいマスクとして使用する。これらのマスクは、真空蒸着、スパッタリングやイオンプレーティング、イオンビーム蒸着等の各種手段によって形成することができる。

【0018】この発明のマスクについて、微細加工のプロセスとして例示すると図1のとおりとなる。図1

(a)に示すとおり、微細加工プロセスの出発は加工対象である磁性薄膜(2)はコーニング7059ガラスなど適当な基板材料(1)の上に形成し、その上にレジスト膜(5)を例えばスピコート法で形成したものである。この多層膜を電子線露光し、現像し、レジスト膜

(5)に所望のパターン(6)を形成する(図1

(b))。その後、マスク物質、例えば Ti (7)を真空蒸着し、リフトオフ法、すなわち高分子レジストを溶解し Ti マスク(8)を形成する(図1(d))。次ぎに CO-NH_3 混合ガスプラズマによる反応性イオンエッチング法により、磁性体の薄膜の Ti マスクで覆われていない個所だけを取り去ることにより、磁性体薄膜にパターンが形成される(図1(e))。微細加工を施した磁性体(9)を得る。なお、この過程では Ti のマスクは除去されないまま残るので、 Ti マスクを除去したいときには、例えば CCl_4 ガスプラズマを用いる従来法の反応性イオンエッチング法により、残留した Ti マスクを除去する(図1(f))。

【0019】いずれの場合にも、この発明によって、エッチング対象物質に対する汚染物質の再付着は認められず、鋭く正確な形状のエッチングが可能となる。なお、この発明が対象とする被エッチング物質については、以上のとおりの磁性材料を代表的なものとし、この磁性材料については、パーマロイをはじめ、遷移金属を主成分とする磁性材料、たとえば Fe , Ni , Co , Co-Cr 合金、センダスト合金、 Mo , 希土類これら元素の合金や化合物の各種のものでよい。

【0020】また、マスクパターン形成のためのレジス

ト膜を用いる場合には、従来と同様の露光現象による有機ポリマー膜の各種のものが用いられる。もちろん、直接的なマスク形成であってもよい。エッチングのためのプラズマ用ガスは、磁性材料を対象とする場合、前記のようにCOガスとNH₃またはアミン類の含窒素化合物ガスの場合が好適に用いられる。

【0021】以下、実施例を示し、さらに詳しく説明する。

【0022】

【実施例】

実施例1 (Tiマスク)

図1に示すプロセスに従い反応性イオンエッチング装置を用いた。エッチングの試料として、コーニング7059ガラス基板(1)上にスパッタリング法で磁性材料薄膜(2)としての厚さ450nmのFe薄膜を形成し、その表面に電子線リソグラフィとリフトオフ法により、レジスト膜(5)から形成されたパターン(6)の上に、マスク材料(7)としてTiを用い、微小な多数のTiパッドを形成してマスク(8)として用いた。その試料を、水冷を施した13.56MHzの高周波を印可する下部電極上に置き、高周波電極とそれと対向した接地電極の距離を35mmとした。COガス及びNH₃ガスを、それぞれ6.3cc/min、及び6.8cc/minの流量で反応容器に供給しながら、ターボ分子ポンプにより排気し、内部を5.7×10⁻³Torrの圧力に保持した。試料を保持した下部電極に電極単位面積当たり3.7W/cm²の高周波を印可し、CO-NH₃混合ガスのグロー放電プラズマを発生させ、反応性イオンエッチングを行った。エッチング時間は4.0分間とした。エッチング反応後、マスク(8)として用いたTiパッドに覆われている箇所と、覆われていない箇所の間に生じた段差を繰り返し反射干渉計で測定し、単位時間当たりのエッチング量を求めた。またエッチングにより生じた形状を電子顕微鏡で観察し、段差の平滑性と鋭さ、ならびに汚染物質や再付着物質の有無に着目してエッチングの評価を行った。微細加工した磁性体(9)としてパターンニングされたFe薄膜を得た。その結果、Fe薄膜に対するエッチング速さは90nm/minであった。また曲率半径が約0.1μmの鋭さで、深さ400nmの形状を作製することができた。

【0023】たとえば図3(a)(b)(c)はTiマスクとした場合の

(a) Fe薄膜

(b) Co-9.8%Cr薄膜

(c) Ni-20%Fe薄膜

のエッチングの結果を例示した電子顕微鏡写真であり、優れた加工精度が得られていることがわかる。

実施例2 (Alマスク)

実施例1と同様な条件で、Alを真空蒸着し、リフトオフ法により、Alマスクを作製し、Ni-Fe20%F

e合金の反応性イオンエッチングが可能であった。エッチングの速さは120nm/minであり、またエッチングの形状は同様に良好であった。

実施例3 (Siマスク)

実施例1と同様な条件で、Siを真空蒸着し、リフトオフ法により、Siマスクを作製し、Co-9.8%Cr合金の反応性イオンエッチングが可能であった。エッチングの速さは140nm/minであり、エッチングの形状は同様に良好であった。

10 実施例3 (Geマスク)

実施例1と同様な条件で、Geを真空蒸着し、リフトオフ法により、Geマスクを作製し、Co-9.8%Cr合金の反応性イオンエッチングが可能であった。エッチングの速さは140nm/minであり、エッチングの形状は同様に良好であった。

【0024】

【発明の効果】この発明の反応性イオンエッチング装置を用いることにより、磁性合金を対象としたCO-NH₃混合ガスプラズマを用いる反応性イオンエッチングは従来型反応性イオンエッチング装置を用いた場合に比べて、より効果的になる。すなわち、磁性合金に対するエッチング速さは同一のエッチング条件の下で、約4倍になり、作業効率の向上に寄与する。またエッチング対象物質がエッチングプロセスにおいて、汚染されることがなく、エッチングにより除去された物質の再付着も問題にならない程度に少なくすることができる。以上のような作用効果により、磁気記録用の微細磁気ヘッド、マイクロトランス、マイクロ磁気素子、磁気センサー、磁気抵抗効果素子、スピンドライオードやスピントランジスタ、スピンバルブ素子、スピンバルブ磁気メモリ、トンネル磁気抵抗効果素子などの製造が可能となる。また将来の高密度磁気記録媒体のパターン磁気記録媒体なども製造が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による磁性材料の微細加工のプロセス図である。

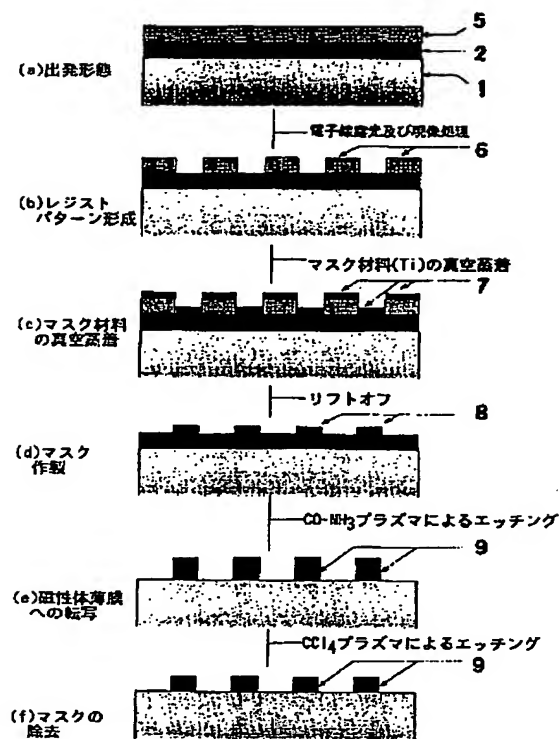
【図2】従来技術による磁性材料の微細加工のプロセス図である。

【図3】(a)(b)(c)は、各々、エッチング後の状態を例示した図面に代わる電子顕微鏡写真である。

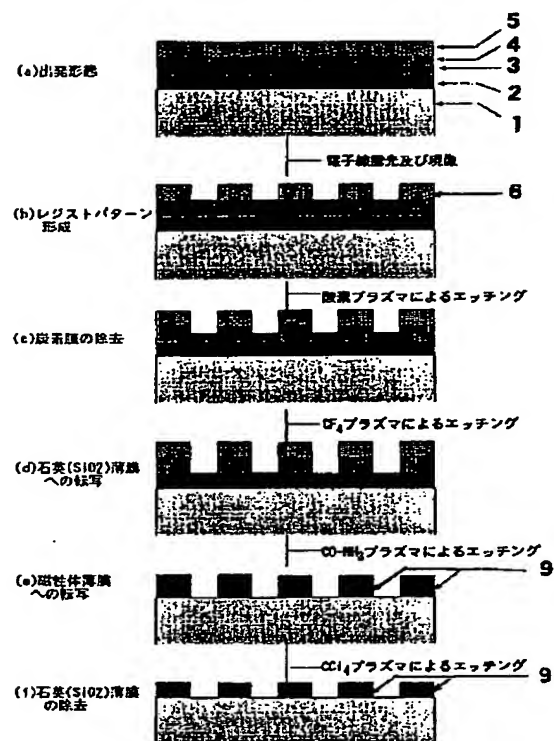
【符号の説明】

- 1 基板物質
- 2 磁性材料薄膜
- 3 酸化シリコン(SiO₂)膜
- 4 非晶質炭素膜
- 5 レジスト膜
- 6 レジストパターン
- 7 真空蒸着したマスク材料
- 8 マスク
- 9 微細加工を施した磁性体

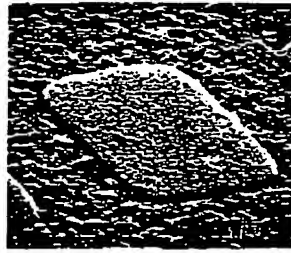
【図1】



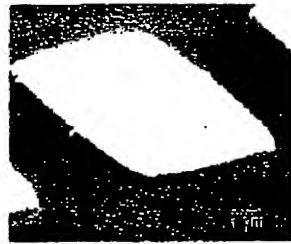
【図2】



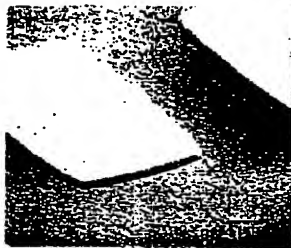
【図 3】



(a)



(b)



(c)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-092971

(43)Date of publication of application : 06.04.1999

(51)Int.Cl.

C23F 4/00
G11B 5/127
H01L 21/3065
// H01L 43/12

(21)Application number : 09-256636

(71)Applicant : NATL RES INST FOR METALS
JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP

(22)Date of filing : 22.09.1997

(72)Inventor : NAKATANI ISAO

(54) MASK FOR REACTIVE ION ETCHING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable simple etching with high resolution and accuracy by constituting a mask of one kind of Ti, Mg, Al, Ge, Pt, Pd single metals and alloys or compds. essentially comprising one or more of these elements.

SOLUTION: Ti, Mg, Al, Ge, Pt, Pd or alloys or compds. essentially comprising these elements hardly react with CO-NH₃ gas plasma so they are suitable as a mask material. Especially Ti and an alloy or compd. essentially comprising Ti are excellent. By using a mask comprising these materials, redeposition of contaminant on the objective material for etching is not caused, and sharp and accurate etching is possible. The objective material of etching is preferably a magnetic material permalloy or the like. When a resist film is used for pattern forming, various kinds of org. polymer films are used. The etching plasma gas is preferably a mixture gas of CO and a nitrogen-contg. compd. such as NH₃ and amines.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3131595

[Date of registration] 24.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the mask for reactive ion etching by the plasma -- it is -- titanium, magnesium, aluminum, germanium, platinum, palladium, and these each -- or the mask for reactive ion etching characterized by consisting of at least one sort in the alloy which uses two or more sorts as a principal component, or a compound.

[Claim 2] The mask of claim 1 which is a mask for reactive ion etching by the plasma of the mixed gas of a carbon monoxide and a nitrogen-containing compound.

[Claim 3] The mask of claims 1 or 2 which are the masks for reactive ion etching at the time of etching a magnetic material.

[Claim 4] The mask for reactive ion etching which is a mask for reactive ion etching by the plasma of the mixed gas of a carbon monoxide and a nitrogen-containing compound, and is characterized by consisting of alloys which use silicon or silicon as a principal component.

[Claim 5] The mask for reactive ion etching characterized by being a mask for reactive ion etching by the plasma of the mixed gas of a carbon monoxide and a nitrogen-containing compound, consisting of compounds of silicon, being arranged on the pattern from the resist film, and a lift off considering as a mask.

[Claim 6] The mask of claims 4 or 5 which are the masks for reactive ion etching at the time of etching a magnetic material.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Invention of this application relates to the mask for reactive ion etching. The magnetic head by which invention of this application is used for write-in read-out to a magnetic disk in more detail, The micro transformer, micro inductor which are included in a magnetic integrated circuit, To a magnetic sensor and a pan, a spin dispersion magneto-resistive effect component, a spin bulb component, A ferromagnetic tunnel junction component, a spin electric field effect component, spin diode, groups, such as a spin transistor, -- the quantum effectiveness MAG device and a thin film magnet -- It is related with the new mask for reactive ion etching characterized as a useful dry etching system of a magnetic material etc. to manufacture of the component part of very small machines, such as a magnetostriction actuator, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally minute semiconductor devices and magnetic cells, such as a VLSI, are manufactured combining two processes of a lithography technique and an etching technique. A lithography technique is a technique which makes a detailed graphic form to films, such as resist film applied to the front face of the quality of a workpiece (the thin film of a semi-conductor, and thin film of the magnetic substance), and there are a photolithography technique exposed using ultraviolet rays, an electron-beam-lithography technique exposed using an electron ray, and an ionic line lithography technique further exposed using an ionic line in this.

[0003] Moreover, an etching technique is a technique which imprints the resist pattern produced with lithography to the semi-conductor thin film and magnetic-substance thin film of the quality of a workpiece, and produces a component. There are the wet etching method, the argon ion milling method, and a reactive-ion-etching method in an etching technique. In these etching approaches, it can imprint most the pattern produced with lithography to accuracy, is most suitable for micro processing, and a reactive-ion-etching method has a quick etching speed, and is a most excellent approach. The large-scale integrated circuit of a semi-conductor and semiconductor memory are actually made by this approach.

[0004] By placing a workpiece and adding electric field into the plasma of reactant gas, a reactive-ion-etching method is the approach of stripping off the atom of the front face of a workpiece one by one physically in a chemical list with the ion which carries out incidence vertically to the front face of a workpiece, and different direction-processing which cuts deeply the part which is not covered with a mask vertically along the boundary of a mask is possible for it. Therefore, it is the approach of imprinting a detailed sharp configuration. By the reactive-ion-etching method, chemical active species, such as ion of the reactant gas which occurred in the plasma, and a radical, adsorb on the surface of a workpiece, a chemical reaction is considered as a workpiece, and a surface reaction layer with low binding energy is formed first. Then, since the front face of a workpiece is exposed to the vertical impact of the cation accelerated by electric field in the plasma, the surface reaction layer in which association loosened is stripped off by a sputtering operation of ion or evaporation. Thus, a reactive-ion-etching method is a process which a chemical operation and a physical operation take place simultaneously, and advances. Therefore, the selectivity of etching only the specific matter is acquired and the anisotropy of cutting deeply at right angles to the front face of the quality of a processing object simultaneously is acquired.

[0005] However, by one side, to a magnetic material, a reactive-ion-etching method effective for a long time is not found, but the wet etching method and the argon ion milling method are actually used to a magnetic material, and, thereby, the thin film magnetic head, the magnetic sensor, the micro transformer, etc. are

manufactured. Such a situation in a magnetic material delayed orientation of high density integration remarkably compared with the semi-conductor in the detailed-sized list of the magnetic substance, and had become the failure of development.

[0006] The reason with difficult reactive ion etching to a magnetic material The magnetic material which is using the transition-metals element as the principal component Former All the etching gas developed for semiconductor materials (For example) [CF_4 , CCl_4 ,] [CCl_2] F_2 , CClF_3 , CBrF_3 and Cl_2 , C two F6, C three F8, and C4 -- F10, CHF_3 , C two H2, SF_6 , SiF_4 , BCl_3 , PCl_3 , SiCl_4 , HCl , and CHClF_2 etc., although it reacts in a magnetic material and the plasma Since binding energy generated the large matter far as compared with the resultant of a semiconductor material, it was hard to receive a spatter operation, therefore etching was not made.

[0007] Then, efforts to investigate not an analogy but the new reactive-ion-etching reaction from semiconductor technology were made, and the approach using the mixed-gas plasma of carbon monoxide (CO) gas and ammonia gas (NH_3) was invented by the artificer of this invention etc. recently. This approach By the activity radical of CO A transition-metals carbo nil ghost (Fe -- (-- CO --) -- five -- nickel -- (-- CO --) -- four -- Co -- two -- (-- CO --) -- eight -- Mn -- two -- (-- CO --) -- ten -- Cr -- (-- CO --) -- six -- V -- (-- CO --) -- six -- Mo -- (-- CO --) -- six -- W -- (-- CO --) -- 6) is made to generate on the front face of the magnetic material which uses as a principal component the transition-metals element which is a workpiece. It is making to strip off and etch them according to the evaporation in the inside of a vacuum, or the spatter operation by ion into the principle. A transition-metals carbo nil ghost is a compound with the only small binding energy in the inside of transition metals. However, CO gas is CO_2 by disproportion reaction in the plasma. Since C atom which separated reacts with a transition-metals element and stable transition-metals carbide is generated, without introduced CO gas contributing to a reaction in order to decompose into C, as for an etching reaction, not happening is common. NH_3 Gas shows the property to delay the above-mentioned disproportion reaction, under existence of a transition-metals element, and is CO gas and NH_3 . The target reactive ion etching advances in the plasma of the gas which carried out equivalent mixing of the gas mostly.

[0008] By the approach based on this principle, implementation of reactive ion etching, such as a permalloy (Fe-nickel alloy) of a magnetic material, a Co-Cr alloy, and Fe, is checked. Thus, SiO_2 formed by the sputtering method in the former as mask matter which cannot undergo this etching reaction easily for etching by the CO- NH_3 mixed-gas plasma although the outstanding reactive-ion-etching method for a magnetic material is found out and future technical development is just going to be expected By having used the film, the problem that that process tolerance and productivity had constraint was left behind.

[0009] If this conventional process is illustrated, it will become as drawing 2 . As the gestalt of a start is shown in drawing 2 (a), on a suitable substrates ingredient, such as Corning 7059 glass substrate (1) The magnetic alloy of the quality of a processing object, for example, a permalloy etc., (nickel-Fe alloy) (2) is formed by the sputtering method. For example, the amorphous carbon film (4) of an electrical conducting material is formed for the quartz (SiO_2) thin film (3) used as a mask ingredient on it by the sputtering method on it, respectively, and the resist (5) of an electron ray film is further applied with a spin coat method etc. Here, the amorphous carbon film (4) is a conductive layer required since the quality of an object is not charged in case electron beam lithography is carried out, and this is SiO_2 . It is the film which is needed since (3) is an insulator. As shown in drawing 2 (b), a desired graphic form is formed in a resist by electron beam lithography and the development. An amorphous carbon layer is etched by using a resist graphic form as a mask by oxygen ion etching after that, and it is SiO_2 . The film is exposed in accordance with a graphic form (drawing 2 (c)). Next the plasma of for example, 4 fluoride [carbon] (CF_4) gas is used, and it is SiO_2 . It etches and is the graphic form SiO_2 It imprints on the film. CF_4 Ion etching is SiO_2 . Since it is effective, change is not given to the permalloy of the quality of a processing object made into the object (drawing 2 (d)). SiO_2 obtained as mentioned above CO- NH_3 which used the graphic form as the mask and described it previously By the reactive-ion-etching method using the mixed-gas plasma, it is SiO_2 . The imprinted graphic form is imprinted to a permalloy. The resist film and the amorphous carbon film are also simultaneously removed by etching in this process, and it is SiO_2 . An imprint is completed in the form which remains on the graphic form of a permalloy (drawing 2 (e)). Micro processing by reactive ion etching, such as a permalloy (Fe-nickel alloy) of the magnetic material by this approach, a Co-Cr alloy, and Fe, is performed until now.

[0010] However, it not only has the trouble that the above process is complicated and productivity is bad, but

since an imprint was performed twice, it had the trouble that a high precision of an imprint graphic form was not acquired. This approach is an approach of leaving eventually the graphic form corresponding to the part which was not exposed with an electron ray, and gives the graphic form which reversed the graphic form exposed with the electron ray as a result, i.e., a negative graphic form. However, in the process which produces the complicated detailed structure of the magnetic substance, to acquire the graphic form (positive graphic form) corresponding to the part which carried out electron beam lithography is also needed.

[0011] Invention of this application aims at offering the process technique using the new mask ingredient and this new which are made as what solves such a problem of the conventional technique, make etching possible in simple and high resolving power and a high precision, and make it possible to produce a positive graphic form simultaneously.

[0012]

[Means for Solving the Problem] the mask for reactive ion etching according to the plasma as that to which invention of this application solves the above-mentioned technical problem -- it is -- titanium, magnesium, aluminum, germanium, platinum, palladium, and these each -- or the mask for reactive ion etching (claim 1) characterized by consisting of at least one sort in the alloy which uses two or more sorts as a principal component, or a compound is offered.

[0013] Moreover, it also offers this invention that it is a mask for reactive ion etching at the time of etching that it is a mask for reactive ion etching by the plasma of the mixed gas of a carbon monoxide and a nitrogen-containing compound (claim 2) and a magnetic material about the above-mentioned mask (claim 3). Invention of this application is a mask for reactive ion etching by the plasma of the mixed gas of a carbon monoxide and a nitrogen-containing compound further again. The mask for reactive ion etching characterized by consisting of alloys which use silicon or silicon as a principal component (claim 4), It is a mask for reactive ion etching by the plasma of the mixed gas of a carbon monoxide and a nitrogen-containing compound similarly. The mask for reactive ion etching characterized by consisting of compounds of silicon, being arranged on the pattern from the resist film, and a lift off considering as a mask (claim 5), Considering as the mask for reactive ion etching at the time of etching a magnetic material (claim 6) also provides a list with these.

[0014]

[Embodiment of the Invention] The mask matter conventionally used mainly by semiconductor technology is the resist itself which is polymeric materials. However, various kinds of giant-molecule resists are CO-NH₃. Consumption does not play a role of a mask greatly in the gas plasma. A compound is CO-NH₃ to the alloy list which makes a principal component metallic elements, such as Cr, W, Mo, Mn, Nb, Ta, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, nickel, Cu, Ag, Au, Ga, In, and Sn, and them. It reacts with the gas plasma and these selves are etched by sputtering operation, and since it exhausts, as a mask ingredient, it is not suitable. Moreover, vacuum-proof nature is bad and the alloy or compound which makes Zn, Cd, Pb, or them a principal component is not suitable as a mask ingredient. On the other hand, the alloy or compound which makes Pd and them a principal component at Ti, Mg, aluminum, Si, germanium, Pt, and a list is CO-NH₃. It was hard to react with the gas plasma, and it became clear that it is suitable as a mask ingredient as a result of the experiment. In them, the most desirable matter was the alloy or compound which uses Ti and Ti as a principal component from the business of chemical stability, the precision of crystal grain, the difficulty of the ability to do of a pinhole, etc.

[0015] so, at least one sort of the alloy which uses Ti, Mg, aluminum, germanium, Pt, Pd and those each, or two sorts or more as a principal component as aforementioned, or its compound constitutes a mask from this invention. That is, Ti, Mg, aluminum and germanium, and Pt, the simple substance metal of Pd, Ti alloy, Mg alloy, aluminum alloy, germanium alloy, Pt alloy, Pd alloy, a Ti-Mg alloy, A Ti-aluminum alloy, a Ti-germanium alloy, a Ti-Pt alloy, a Ti-Pd alloy, A Mg-aluminum alloy, a Mg-germanium alloy, a Mg-Pt alloy, a Mg-Pd alloy, An aluminum-germanium alloy, an aluminum-Pt alloy, an aluminum-Pd alloy, a germanium-Pt alloy, A germanium-Pd alloy, a Ti-Mg-aluminum alloy, a Ti-aluminum-germanium alloy, a Ti-Mg-germanium alloy, At least one sort in a Ti-Mg-Pt alloy, a Ti-aluminum-Pd alloy, a Mg-aluminum-germanium alloy, TiO₂, MgF₂, aluminum 2O₃, TiN, AlN, MgN and GeO₂, PdO, etc. constitutes a mask. The convention with "at least one sort" in this case means that the whole mask may be constituted by only one only of sorts of these, and the surface layer which has exposed the mask further by that partial compound or its laminating may be constituted by two or more sorts.

[0016] and the alloy which uses silicon or silicon as a principal component by this invention again -- further --

SiO₂ and Si₃N₄ etc. -- a compound can also be used as a mask. About the alloy of silicon, considering as combination with Ti, Mg, aforementioned aluminum, aforementioned germanium, etc. is illustrated as a desirable thing. For example, a Ti-Si alloy, a Si-aluminum alloy, a Si-germanium alloy, a Si-Pt alloy, a Si-Pd alloy, a Ti-Si-aluminum alloy, a Ti-Mg-Si alloy, an aluminum-Mg-Si alloy, etc. will be illustrated.

[0017] SiO₂ Although the activity as a mask is considered until now if it attaches, it is the approach of a two-step imprint until now. On the other hand, in this invention, it is used as a new mask by the lift off. These masks can be formed with various means, such as vacuum deposition, sputtering and ion plating, and ion beam vacuum evaporation.

[0018] About the mask of this invention, if it illustrates as a process of micro processing, it will become as drawing 1. The magnetic thin film (2) whose departure of a micro-processing process is an object for processing is formed on suitable substrate ingredients (1), such as Corning 7059 glass, and forms the resist film (5) with a spin coat method on it as shown in drawing 1 (a). Electron beam lithography of this multilayer is carried out, it is developed, and a desired pattern (6) is formed in the resist film (5) (drawing 1 (b)). Then, vacuum deposition of the mask matter (7), for example, Ti, is carried out, the lift-off method, i.e., a giant-molecule resist, is dissolved, and Ti mask (8) is formed (drawing 1 (d)). Next, it is CO-NH₃. A pattern is formed in a magnetic-substance thin film by removing only the part which is not covered with Ti mask of the thin film of the magnetic substance by the reactive-ion-etching method by the mixed-gas plasma (drawing 1 (e)). The magnetic substance (9) which performed micro processing is obtained. In addition, it is CCl₄ when you want to remove Ti mask in this process, since the mask of Ti remains while not having been removed by it. Ti mask which remained is removed by the reactive-ion-etching method of the conventional method using the gas plasma (drawing 1 (f)).

[0019] By this invention, the reattachment of a contaminant to the quality of an etching object is accepted by neither of the cases, but etching of a sharp exact configuration of it is attained at them. In addition, the magnetic material which this invention makes the magnetic material as above typical about the target quality of an etching substance, and begins a permalloy and uses transition metals as a principal component about this magnetic material, for example, Fe, nickel, and Co, a Co-Cr alloy, the Sendust alloy, Mo, and rare earth -- it is easy to be the alloy of these elements, and various kinds of things of a compound.

[0020] Moreover, when using the resist film for mask pattern formation, various kinds of things of the organic polymer film by the same exposure phenomenon as usual are used. Of course, you may be direct mask formation. The gas for plasma for etching is CO gas and NH₃ as mentioned above, when targetting a magnetic material. Or the case of the nitrogen-containing compound gas of amines is used suitably.

[0021] Hereafter, an example is shown and it explains in more detail.

[0022]

[Example]

The reactive ion etching system was used according to the process shown in example 1 (Ti mask) drawing 1. On the pattern (6) which formed Fe thin film with a thickness [as a magnetic material thin film (2)] of 450nm by the sputtering method on the Corning 7059 glass substrate (1), and was formed in the front face from the resist film (5) by electron-beam lithography and the lift-off method as a sample of etching, Ti was used as a mask ingredient (7), and Ti pad of minute a large number was formed, and it used as a mask (8). It placed on the lower electrode which carries out the seal of approval of the 13.56MHz RF which gave water cooling for the sample, and distance of an RF electrode, it, and the earth electrode that countered was set to 35mm. CO gas and NH₃ Supplying gas to a reaction container by the flow rate of 6.3 cc/min and 6.8 cc/min, respectively, it exhausted with the turbo molecular pump and the interior was held to the pressure of 5.7×10^{-3} Torr. They are 3.7 W/cm² per electrode unit area to the lower electrode holding a sample. The seal of approval of the RF is carried out, and it is CO-NH₃. The glow discharge plasma of mixed gas was generated and reactive ion etching was performed. Etching time was set as for 4.0 minutes. After the etching reaction, the level difference produced between the part covered with Ti pad used as a mask (8) and the part which is not covered was repeated, it measured with the reflective interferometer, and the amount of etching per unit time amount was calculated. Moreover, the configuration produced by etching was observed with the electron microscope, and etching was evaluated paying attention to the existence of the smooth nature of a level difference, sharpness and a contaminant, or the reattachment matter. Fe thin film by which patterning was carried out as the magnetic substance (9) which carried out micro processing was obtained. Consequently, the etching speed to Fe thin film

was 90 nm/min. Moreover, by the sharpness which is about 0.1 micrometers, radius of curvature was able to produce the configuration with a depth of 400nm.

[0023] When drawing 3 (a), (b), and (c) consider as Ti mask (a) Fe thin film (b) Co-9.8%Cr thin film (c) It is the electron microscope photograph which illustrated the result of etching of a nickel-20%Fe thin film, and it turns out that the outstanding process tolerance is acquired.

On the same conditions as example 2 (aluminum mask) example 1, vacuum deposition of the aluminum was carried out, aluminum mask was produced by the lift-off method, and reactive ion etching of a nickel-Fe20%Fe alloy was possible. The speed of etching was 120 nm/min and the configuration of etching was good similarly.

On the same conditions as example 3 (Si mask) example 1, vacuum deposition of the Si was carried out, Si mask was produced by the lift-off method, and reactive ion etching of a Co-9.8%Cr alloy was possible. The speed of etching was 140 nm/min and the configuration of etching was good similarly.

On the same conditions as example 3 (germanium mask) example 1, vacuum deposition of the germanium was carried out, germanium mask was produced by the lift-off method, and reactive ion etching of a Co-9.8%Cr alloy was possible. The speed of etching was 140 nm/min and the configuration of etching was good similarly.

[0024]

[Effect of the Invention] CO-NH₃ for a magnetic alloy by using the reactive ion etching system of this invention Reactive ion etching using the mixed-gas plasma becomes more effective compared with the case where a conventional-type reactive ion etching system is used. That is, under the same etching conditions, the etching speed to a magnetic alloy increases about 4 times, and contributes to improvement in working efficiency. Moreover, the reattachment of the matter which the quality of an etching object is not polluted in an etching process, and was removed by etching can also be made few to extent which does not become a problem. According to the above operation effectiveness, manufacture of the detailed magnetic head for magnetic recording, a micro transformer, a micro magnetic cell, a magnetic sensor, a magneto-resistive effect component, spin diode and a spin transistor, a spin bulb component, spin bulb MAG memory, a tunnel magneto-resistive effect component, etc. is attained. Moreover, manufacture of the PATANDO magnetic-recording medium of a future high density magnetic-recording medium etc. is attained.

[Translation done.]

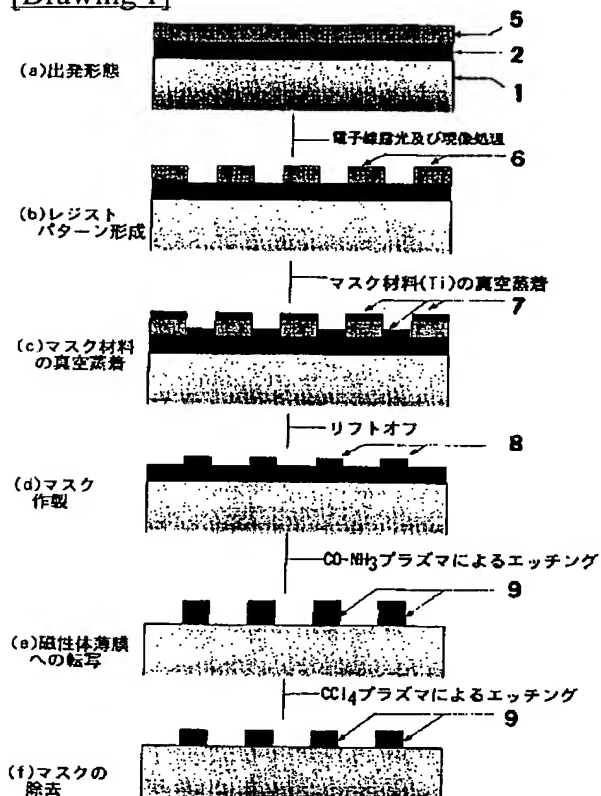
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

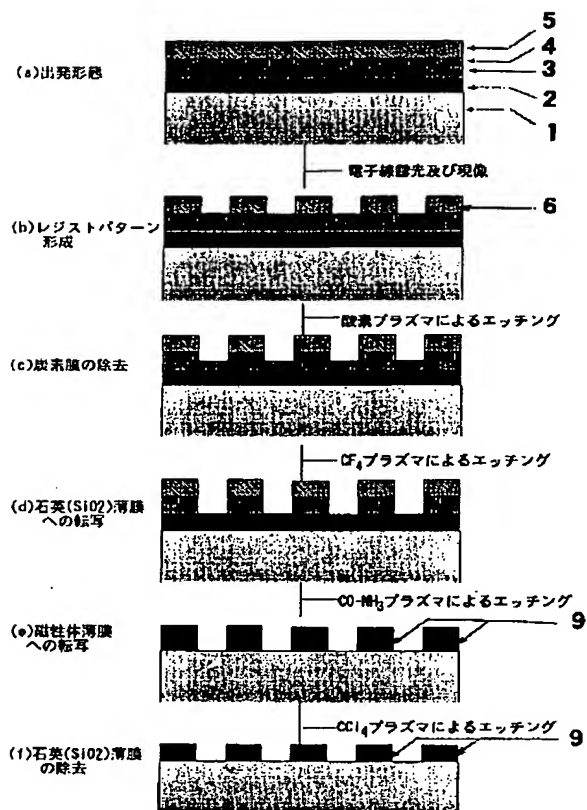
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

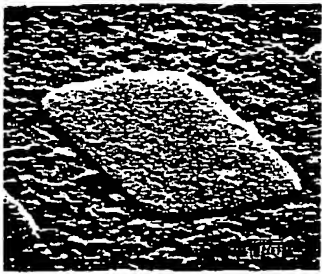
[Drawing 1]



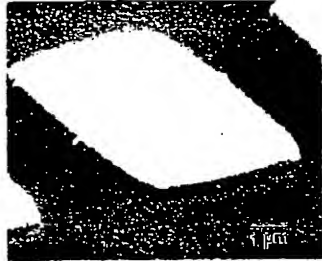
[Drawing 2]



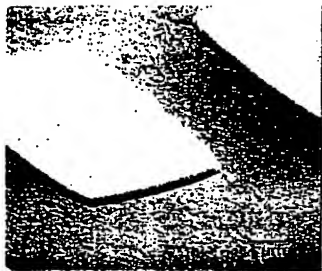
[Drawing 3]



(a)



(b)



(c)

[Translation done.]

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**